

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/02	MGA			

発明の数4 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-259867	(71) 出願人	999999999 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	昭和62年(1987)10月16日	(72) 発明者	ジョセフ・ポール・ケネディ アメリカ合衆国オハイオ州アクロン・セン ト・アンドリュース・サークル510
(65) 公開番号	特開昭63-105005	(72) 発明者	ドナルド・リチャード・ウエインバーグ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド・ アーバー・ドライブ4601
(43) 公開日	昭和63年(1988)5月10日	(72) 発明者	レク・ウィルゼク アメリカ合衆国オハイオ州アクロン・クレ イ・ストリート1034
(31) 優先権主張番号	9 1 9 5 2 9	(74) 代理人	弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール
(32) 優先日	1986年10月16日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)	審査官	板橋 一隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリル末端ポリイソブチレン重合体及びその製造法

【特許請求の範囲】

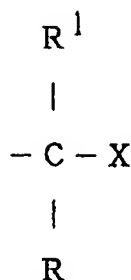
【請求項1】フリーデル・クラフツ型ルイス酸の存在下で、第三塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項2】四塩化チタンと三塩化ホウ素の存在下で、第三塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項3】四塩化チタン、塩化アルミニウム、塩化ジルコニウム、塩化鉄、塩化バナジウム、四塩化スズおよび炭素原子1～6のアルキル基を有する塩化アルキルアルミニウムから成る群から選んだハロゲン化金属の存在

下で、第四塩素化ポリイソブチレンをアリルトリメチルシランと反応させることによって、アリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る、アリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【請求項4】(A)三塩化ホウ素とイニフアー〔該イニフアーは式AY_nを有する化合物から選ぶ、但し式中のAは1～4のリングを有する縮合および非縮合芳香族化合物、および炭素原子3～20を有する線状および枝分れ脂肪族化合物から成る群から選び、Yは次式



(但し、式中のRおよびR¹はそれぞれアルキルおよびアリールからなる群から選ぶ、Xは塩素と臭素から成る群から選んだハロゲンである) によって表される、そしてnは1~6の整数である) の存在下で、塩化メチルとヘキサンの混合体中においてイソブチレンを重合させる工程;

(B) 前記反応混合体のヘキサン濃度を上げる工程;

(C) 前記反応混合体へ、アリル官能性シラン〔該アリル官能性シランは式▲R₂SiCH₂CR²CH₃ (式中のR²とR³はそれぞれ水素および炭素原子1~6を有するアルキル基から成る群から選ぶ) を有する化合物から成る群から選ぶ〕と、四塩化チタンを添加することによってポリイソブチレンをアリル化する工程;

(D) 該アリル化反応を進行させて完了させる工程;

(E) 得られた反応混合体を塩基性水溶液に注入する工程; および

(F) アリル末端ポリイソブチレン重合体を単離および精製する工程、から成るアリル末端ポリイソブチレン重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

最近の20年間に、種々の有機ケイ素化合物は種々の親電子試薬と反応することが示された。反応は、ケイ素から除去された1、2または3原子である多重結合を有する有機ケイ素化合物、すなわちアリールシラン、ビニルシラン、アルキニルシラン、シリル・エノール・エーテル、アリルシラン、ベンジルシラン、ホモアリルシランおよび激しい条件下でのアルキルシランと生じる。これらの反応の大部分はケイ素への中間カチオン・ペータへ導く新電子攻撃によつて進行することをもくろんでいる。かかる反応はカチオン安定化のために極めて位置選択的である。シリル基は一般に後続の工程中に失われて、親電子物質および予想できる位置に多重結合を有する化合物を生じる。

有機ケイ素化合物の親電子置換は重合体合成における少なくとも追求された合成法の1つである。比較的弱く分極したSi-C結合のために、オルガノシランは弱い反応性有機金属化合物として行動する。従つて、それらは他の有機金属よりも便利に取り扱うことができる、すなわち、それらは一般に無水または不活性雰囲気が必要とせず、種々の官能基の存在下で不活性である。炭素原子に

比較的高い正電荷を帯びた炭素陽イオンまたは物質と有機ケイ素化合物の親電子置換に関する研究は少ない。アダマンチルおよび第三ブチル・ハロゲン化合物は、ルイス酸の存在下で選択的不飽和有機ケイ素化合物に置換することが示された (例えば、I. Fleming et al. Synthesis, 1979, 446; T. Sasaki et al., J. Org. Chem., 1980 (45), 3559を参照)。

発明が解決しようとする問題点

ポリイソブチレンは橋かけが困難であるので用途が限定される。少量のイソブレンとの共重合は不飽和の残留位置(サイト)を与え、従つて硫黄加硫をさせることが見出された、そして第2次大戦中にブチル・ゴムの商品化をもたらした。化学的およびオゾン不活性の外に、ブチルゴムはガスに対して極低透過性であり、従つてタイヤチューブに広く使用されている。低分子量のポリイソブチレン油は最近潤滑油の粘度を高めるために使用されており、高分子量の非加硫重合体は接着剤、コーク、シーラント、および重合体添加剤に使用される。

ポリイソブチレンとポリジアルキルシロキサン、いわゆるシリコンとの共重は望ましい材料を生成する。驚くことに、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリイソブチレンまたは他の有機重合体とのソフトブロック・ソフトブロック共重合体に関する研究は極めて少ない。かかる共重合体は流体材料であることが期待される。くし型構造のPDMSポリブタジエン・ソフトブロック・ソフトブロック共重合体は、既知であるが、PIBシリコン・ブロック共重合体が有する耐オゾン性および耐黄変性をもたない。

ポリジメチルシロキサン重合体を有機重合体に結合させてブロック重合体を生成する簡単な方法は、最適には末端オレフィン、H₂C=CHRにSiH部分を白金触媒添加してSiCH₂CH₂Rを生成するヒドロシリル化 (hydrosilylation) 反応による方法である。

工業的には、イソブチレンは-100℃の如き低い反応温度において塩化アルミニウムで重合される。その生成物は大部分が飽和した脂肪族末端基を有する。

不飽和の位置を有するポリイソブチレン (PIB) はイソブチレンと少量のイソブレンとの共重合によつて生成することができる。得られる不飽和は加硫をさせるが、不飽和の位置が主に内部であるため、ヒドロシリル化は抑制または妨げられる。一端における末端オレフィン末端基は、塩化アリルではなくてBCl₃およびCH₂=CHC(CH₃)₂Clとの重合を開始させることによつて得られる。高分子の他端は塩化物で終結される。CH₂=CHC(CH₃)₂-基が末端であるけれども、それは2つのメチル基によつて提供される立体障害のためにヒドロシリル化において反応性が全り強くない。その上、(AB) ブロック共重合体のみが生成する (ここでAはシリコン・ブロックを示し、Bは炭化水素ブロックを示す)。もう1つの方法は、BCl₃と共にパラ塩化ジクミルのような特殊なジ

クロロカーボン共開始剤の使用、または共開始剤として塩素を使用することによってそれぞれの末端に塩素をもった重合体を作る方法である。その塩素末端重合体は次に、カリウム第三ブトキシドで20時間還流し、冷却、3回水洗し、乾燥することによって脱ヒドロハロゲン化して $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 基を生成する(Kennedyによる1982年8月3日付け米国特許第4,342,849号参照)。この末端不飽和PIBは徐々にヒドロシリル化を受ける。ヒドロシリル化は末端基が立体的に阻害されているので遅い。従って、両端で迅速なヒドロシリル化を受けて(A B) $_x$ ブロック共重合体(ここでxは2以上)を生成する $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{PIB}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ のような重合体を生成するために、PIBに非障害アリル、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、末端官能性を提供する迅速、簡単かつ低コストの方法を提供する必要がある。かかる材料は多くの用途、例えば電子ポツティング・ゲル、PIBをシリコンと相溶性化する界面活性剤、感圧接着剤および非粘着性チューイング・ガムとして有用である。

問題点を解決するための手段

本発明は、求電子置換による第三クロロ・キヤツブド・ポリイソブチレン(PIB)のアリルトリメチルシランでのアリル化によってアリル末端ポリイソブチレンを調製する方法に関する。その合成は重合化学におけるシリル・シンソン・アリルトリメチルシラン使用の最初の例である。合成は、イソブチレンの BCl_3 触媒化モノーまたはオリゴ第三塩化物「イニフアー(inifer)」開始重合により始まり、続いて同一反応容器にヘキサン、アリルトリメチルシランおよび TiCl_4 を添加する。この方法によってアリル末端PIBが生成される。

本発明は、アリル基のような末端不飽和を有するポリイソブチレンの如き新規の末端官能性重合体の合成法に関する。本発明の実施には、最初に単量体の重合を含む塩素官能性または塩素/オレフィンの混合官能性テレキリ(telechelic)官能性イソブチレン、および同時に開始重合ができかつトランスファー剤として作用する多官能性化合物で始める必要がある。この化合物に対して、用語「イニフアー」を用いているが、これは開示剤(initiator)とトランスファー(transfer)に由来する。イニフアーは一般にモノまたはオリゴ第三有機塩化物、例えば $(\text{ClC}(\text{CH}_3)_2\text{C})_x\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}$ (式中のx=1、2または3)である、またはイニフアーは $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ のようなクロロ・オレフィンである。

従って、本発明の目的は新規のテレキリ(telechelic)アリル末端ポリイソブチレン重合体を提供することである。本発明のもう1つの目的は、アリル不飽和の末端位置をもつポリイソブチレンの合成法を提供することである。

本発明は、1つの反応器で2工程法において求電子置換による第三クロロ末端キヤツブドPIBのアリルトリメチルシランでのアリル化によるアリル末端PIBの調製法に

関する。本発明における「第三クロロ末端キヤツブドPIB」または「第三塩素化ポリイソブチレン」は塩素原子が結合している少なくとも1つの第三炭素原子を有するポリイソブチレン分子を意味する。さらに本発明は、PIBのプレポリマーが BCl_3 とイニフアーの存在下でイニフアー法によってイソブチレン(IB)から調製される方法に関する。IBをPIBに重合することによって得られる反応混合体は急冷しないで、アリルトリメチルシランとフリーデル・クラフツ型ルイス酸触媒、望ましくは TiCl_4 との混合物を過剰に添加する。第三クロロ末端基に対して、IBの重合で残留する3倍(モル)過剰の BCl_3 が Et_2AlCl のアリル化活性を完全に破壊し、 SnCl_4 のアリル化活性を著しく低下させる。これに対して、 TiCl_4 のアリル化効率は本発明による BCl_3 の存在によって悪影響を受けない。 BCl_3 と塩化ジクミル・イニフアーで調製された低分子量($M_n=1,000\sim 4,000$)のPIBは、ルイス酸の存在下で分子内シクロアルキル化を受けてインダニル末端基を生じるモノ反応末端を10~30%含む。しかしながら、本発明によって、完全末端アルキル化およびインダニル末端基の生成がないことで、第三クロロ末端キヤツブド基に対して化学量論的にモルで2~3倍過剰のアリルトリメチルシランおよび TiCl_4 を使用することが達成された。この方法によってアリル末端PIB重合体を単離することができる。

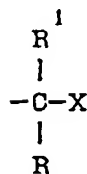
他の金属ハロゲン化合物および金属錯体の使用は本発明の範囲に含まれる。本発明において作用する他のフリーデル・クラフツ型ルイス酸金属触媒は、限定ではないがハロゲン化ジルコニウム、ハロゲン化バナジウム、ハロゲン化鉄および錯体、ハロゲン化アルミニウムおよびハロゲン化アルミニウム・アルキルを含む。

さらに、本発明はアリル末端ポリイソブチレン重合体の調製法に関し、該方法は三塩化ホウ素および四塩化チタン、四塩化スズの存在下、または三塩化ホウ素の不在下で限定ではないが塩化ジエチル・アルミニウムの存在下で第三塩素化イソブチレンをアリルトリメチルシランと反応させることによってアリル末端ポリイソブチレン重合体を生成することから成る。炭素原子1~6を有するアルキル基をもつ塩化アルキル・アルミニウムも本発明に作用する。式 $\blacktriangle \text{R}^2_3 \blacktriangledown \text{SiCH}_2\text{CR}^3\text{CH}_2$ (式中の R^2 と R^3 は水素から成る基および炭素原子1~6を含有するアルキル基から成る群からそれぞれ選ぶ)の置換アリルシランでのポリイソブチレンのアリル化は本発明の範囲に含まれる。

本発明はさらにアリル末端ポリイソブチレン重合体の調製法に関する、そして該方法は、

(A) 三塩化ホウ素とイニフアーの存在下で、塩化メチルとヘキサンの混合体中においてイソブチレンを重合する工程、前記イニフアーは式 AYn [式中のAは1~4のリングを有する縮合および非縮合芳香族化合物、および3~20の炭素原子を有する線状および枝分れ脂肪族化合

物から成る群を選ぶ、Yは次式



によつて表される、但しRおよびR¹はそれぞれアルキルおよびアリールから成る群から選び、Xは塩素および臭素から成る群から選んだハロゲンである、そしてnは1～6の整数である]を有する化合物から選ぶ；

(B) 得られた反応混合物のヘキサン濃度を上げて、重合体の溶解度を改良する工程；

(C) 反応混合物にアリル官能性シランおよび四塩化チタンを添加することによつて、ポリイソブチレンをアリル化する工程、ここでアリル官能性シランは式▲R²₃▼SiCH₂CR³CH₂〔式中のR²とR³はそれぞれ水素および1～6の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選ぶ〕を有する化合物から成る群から選ぶ；

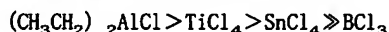
(D) 前記アリル化反応を進めて、完了させる工程；

(E) 反応混合物を塩基性水溶液中に注入する工程；および

(F) アリル末端ポリイソブチレン重合体を単離および精製する工程から成る。

ここでの用語アリル化の「完了」とは、ポリイソブチレンの主部がアリル化されるまで、アリル化反応を継続させることを意味する。

2,4,4-トリメチル-2-クロロペンタン (TMP-Cl) のアリル化に対するフリーデルクラフツ型ルイス酸の効率は次の順序で低下することがわかった：



フリーデルクラフツ型ルイス酸の触媒活性における差は反応温度が増す程増大した。温度を20℃から-70℃に下げることによつて収率が増した。-70℃におけるアリル化は、(CH₃CH₂)₂AlCl、TiCl₄またはSnCl₄の存在下で、第三クロロ末端キヤツブド基に対して2倍過剰(モル)のアリルトリメチルシランを使用することによつて定量的であつた。フリーデルクラフツ型ルイス酸によるイオン化の程度は置換収率を支配すると思われる。TiCl₄は、BCl₃の存在下で第三塩素化ポリイソブチレンに対して最も効率的なアリル化触媒であることが本発明によつて見出された。塩化ジエチルアルミニウムはBCl₃の不在下ではTiCl₄よりも少し効率がよかつたけれども、それはBCl₃の存在下では不活性であつた。

TMP-Clでのアリルトリメチルシランの親電子触媒反応における劇的な溶媒作用も観察された。媒質の極性はCH₂Cl₂、CH₂Cl₂とヘキサンの混合物および純ヘキサンの使用によつて変つた。純ヘキサンにおけるモデル化合物TMP-Clの場合、アリル化は著しく抑制されるけれども、約30%CH₂Cl₂、70%ヘキサンまたは純CH₂Cl₂の存在下で

は、アリル化の効率は極めて高い。従つて、本発明の望ましい実施例は「1反応容器2工程式」PIBのアリル化であつて、IBをPIBに重合するために使用する約80%メチル/20%ヘキサンの反応媒体混合物は、ヘキサンを添加することによつて約45:55のCH₃Cl:ヘキサンに変わる。本発明のもう1つの望ましい実施態様はPIBの「2反応容器2工程式」アリル化であつて、IBのPIBへの重合に使用される80%塩化メチル/20%ヘキサン混合物が第2工程において45:55のCH₂Cl₂:ヘキサンの溶媒組成に代る。従つて、ヘキサンの濃度は55～70重量%の範囲内の濃度に高めることができる。

材 料

塩化ジエチルアルミニウム ((CH₃CH₂)₂AlCl) は、Ethyl社 (米国、ルイジアナ州Baton Rouge) から得た。三塩化ホウ素 (BCl₃) はユニオンカーバイド社 (米国、コネチカツト州、ダンベリ) から得た。塩化チタン (TiCl₄) はアルドリツヒ社 (米国、ウイスコン州、ミルウオーキー) から入手した。塩化スズ (SnCl₄) はフィツシャー社 (米国、ペンシルバニア州、ピッツバーグ) から入手した。アリルトリメチルシランはPetrarch System社 (米国、ペンシルバニア州、プリストール) から入手した。クロロPIBはケネディらの半連続イニフアー法

(J. Polym. Sci. Polm. Chem. Ed., 18, 1523, 1980) によつて調製した。

実施例

実施例1: 「1反応容器2工程式」クロロPIBのアリル化
培養管内において、0.000281モルの塩化パラージクミル、0.00154モルのBCl₃の塩化メチル80部とヘキサン20部の溶液25mlにイソブチレン0.0224モルを通すことによつて-80℃で60分間イソブチレンを重合させた。1時間後、その溶媒組成をヘキサンを添加することによつて45:55のCH₃Cl:ヘキサンになるように変えた。反応を急冷しないで、塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで約2倍過剰のアリルトリメチルシラン (0.00109モル) とTiCl₄ (0.000702モル) を-80℃で同時に添加した。60分後、その系を0℃において飽和NaHCO₃の溶液に注入した。アリル化重合体はアセトンで沈殿させ、ろ過によつて単離し、乾燥そしてCCl₄に溶解させた。プロトンNMRスペクトルは98%ビス・アリル-PIBの生成を確認した。GPCは数平均分子量3700を示した。

実施例2: 単離および精製クロロPIBのアリル化

クロロPIBはケネディらの半連続イニフアー法 (J. Pol. Sci., Polm. Chem. Ed., 18, 1523, 1980) によつて調製した。約0.5gの第三クロロ末端PIBを5mlのジクロロメタンに溶解して、テフロン止めコックを備えた50mlのガラス反応器の入れた。第三クロロ末端基に対してモルで3～5倍過剰のアリルトリメチルシランを窒素雰囲気下、注入器で添加した。反応は、窒素雰囲気下モルで2～3倍過剰のTiCl₄ルイス酸を注入器で添加することによつて開始した。均一な装入物を時々かくはんした、そして25～75分

後の飽和 NaHCO_3 溶液 (25ml) に注入した。有機相を分離し、無水 MgSO_4 上で乾燥し、揮発物質は真空中で蒸発させた。残留ポリマは少量のヘキサン (約2ml) に溶解させ、アセトンで沈殿させ、分離し、アセトンで洗浄、そして揮発物質は真空中で一晩蒸発させることにより除去した。乾燥重合体は CCl_4 (20~30%) に溶解させ、プロトンNMR分析にかけて、アリルPIBの生成を確認した。

実施例3: クロロPIBの本来の位置におけるアリル化
イソブチレンの重合は、培養管内において0.063モル/ dm^3 塩化クミル、0.065~0.180モル/ dm^3 のアリルトリメチルシランおよび1.2モル/ dm^3 のイソブチレンのかくはん溶液22mlに BCl_3 0.80mlを迅速に添加することによって行なった。その反応は予め急冷したメタノール数mlの添加によって終結させ、沈殿したアリル末端PIB重合体を単離した。

実施例4: 「2 反応容器 2 工程式」クロロPIBの TiCl_4 触媒アリル化

培養管において0.000562モルのパラ塩化ジクミル、0.00308モルの BCl_3 の80部の塩化メチルと20部のヘキサンとの溶液25mlにイソブチレン (0.0224モル) を -80°C で60分間通すことによってイソブチレンを重合させた。1時間後、その反応を終結し、クロロPIBを単離し、洗浄して残留 BCl_3 を除去した。次に、クロロPIB 1.0gを4

5/55 CH_2Cl_2 /ヘキサンの溶媒組成物10mlに取った。塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで4倍過剰のアリルトリメチルシラン (0.00422モル) と TiCl_4 (0.00236モル) を -80°C で同時に添加した。60分後、その系を 0°C の飽和 NaHCO_3 (50ml) の溶液に注入した。アリル化重合体をアセトンで沈殿させ、ろ過により単離し、乾燥そして CCl_4 に溶解させた。プロトンNMRスペクトルはビス・アリルPIBの生成を確認した。

実施例5: 「2 反応器 2 工程式」クロロPIBの塩化ジメチル・アルミニウム触媒アリル化

培養管において、0.0562のパラ塩化ジクミル、0.00308モルの BCl_3 の80部塩化メチルと20部のヘキサン溶液25mlにイソブチレン (0.0224モル) を180で1時間かけて通すことにより、イソブチレンを重合させた。1時間後、その反応を終結させ、クロロPIBを単離し、洗浄して全ての残留 BCl_3 を除去した。次に、45/55 CH_2Cl_2 /ヘキサンの溶媒10mlにクロロPIB 1.0gを取った。塩化クミルの第三クロロ基に対してモルで3倍過剰のアリルトリメチルシラン (0.00314モル) と塩化ジメチルアルミニウム (0.00218モル) を -80°C で同時に添加した。60分後、その系を 0°C の飽和 NaHCO_3 の溶液50mlに注入した。アリル化重合体はアセトンで沈殿させ、ろ過により単離し、乾燥そして CCl_4 中に溶解させた。プロトンNMRスペクトルはビス・アリルPIBの生成を確認した。

フロントページの続き

(72)発明者 アントニイ・ボツブ・ライト
アメリカ合衆国ミシガン州ロデス・ジェフ
アーソン・ロード7300